

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR05/001120

International filing date: 19 April 2005 (19.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2004-0027842
Filing date: 22 April 2004 (22.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 June 2005 (30.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office

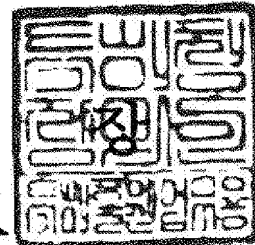
출 원 번 호 : 특허출원 2004년 제 0027842 호
Application Number 10-2004-0027842

출 원 일 자 : 2004년 04월 22일
Date of Application APR 22, 2004

출 원 인 : 주식회사 엘지화학 외 1 명
Applicant(s) LG CHEM. LTD., et al

2005 년 06 월 09 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【제출일자】 2004.04.22
【발명의 국문명칭】 탄화수소 분해촉매 및 그 제조방법
【발명의 영문명칭】 Hydrocarbon Cracking Catalyst and Method for Preparing
the Same
【출원인】
【명칭】 주식회사 엘지화학
【출원인코드】 1-2001-013456-3
【출원인】
【명칭】 엘지석유화학 주식회사
【출원인코드】 1-1998-097871-9
【대리인】
【성명】 조인제
【대리인코드】 9-1999-000606-6
【포괄위임등록번호】 2002-060700-2
【포괄위임등록번호】 2004-015246-6
【발명자】
【성명의 국문표기】 정상문
【성명의 영문표기】 JEONG, Sang Mun
【주민등록번호】 710310-1644210
【우편번호】 305-390
【주소】 대전광역시 유성구 전민동 청구나래아파트 108동 1603호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 이원호

【성명의 영문표기】 LEE, Won Ho
【주민등록번호】 550314-1047613
【우편번호】 302-150
【주소】 대전광역시 서구 만년동 강변아파트 112동 1005호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 채종현
【성명의 영문표기】 CHAE, Jong Hyun
【주민등록번호】 680316-1797822
【우편번호】 302-122
【주소】 대전광역시 서구 둔산동 동지아파트 106동 602호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 강전한
【성명의 영문표기】 KANG, Jun Han
【주민등록번호】 740210-1450810
【우편번호】 339-860
【주소】 충청남도 연기군 동면 354번지
【국적】 KR

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대
 리인 조인
 제 (인)

【수수료】

【기본출원료】 0 면 38,000 원
【가산출원료】 20 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 0 항 0 원

【합계】 38,000 원

【요약서】

【요약】

본 발명은 탄화수소 분해촉매 및 그 제조방법에 관한 것으로, 금속산화물의 기공 내에 제올라이트가 고정되어 있는 탄화수소 분해촉매를 제공하며, 또한 a) 금속산화물이 들어있는 용기에 진공을 거는 단계; b) 제올라이트 분말을 물에 넣고 교반하여 슬러리용액을 제조하는 단계; c) 상기 b)단계에서 제조된 슬러리 용액을 진공상태의 용기 속으로 분사하여 금속산화물 담체의 기공 내에 침투시키는 단계; 및 d) 상기 c)단계에서 제조된 촉매를 건조한 후, 소성시켜 금속산화물 담체 내에 제올라이트 분말을 고정시키는 단계를 포함하여 이루어지는 탄화수소 분해촉매의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 탄화수소 분해촉매는 에틸렌 및 프로필렌과 같은 올레핀과 BTX와 같은 방향족 화합물의 수율을 향상시킬 수 있으며, 제올라이트 촉매를 성형하지 않고서도 반응기 내에 걸리는 압력강하를 줄일 수 있으며, 동시에 촉매의 강도가 우수한 효과가 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

제올라이트, 금속산화물 담체, 탄화수소, 열분해, 고정화, 압력강하, 촉매강도

【명세서】

【발명의 명칭】

탄화수소 분해촉매 및 그 제조방법 {Hydrocarbon Cracking Catalyst and Method for Preparing the Same}

【도면의 간단한 설명】

<1> 도 1은 금속산화물의 내부기공을 찍은 사진으로서 HZSM-5가 금속산화물의 내부기공에 고정되어 있는 것을 나타낸 사진이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<2> 본 발명은 탄화수소 분해촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 탄화수소를 수증기 열분해하여 에틸렌 및 프로필렌 등의 올레핀과 BTX와 같은 방향족 화합물을 제조할 때 수율을 향상시킬 수 있으며, 동시에 제올라이트를 성형하거나 압출하지 않고서도 강도가 우수하고, 반응기내의 압력강하를 낮출 수 있는 탄화수소 분해촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

<3> 에틸렌과 프로필렌, BTX 는 석유화학 제품의 중요한 기초 원료이다. 에틸렌과 프로필렌은 주로 천연가스나 납사, 가스 오일 등과 같이 파라핀계 화합물을 주요성분으로 하는 탄화수소를 수증기 존재 하에서 800℃ 이상의 고온에서 열분해하여 제조한다. BTX는 이러한 고온에서의 열분해의 부산물로 생성되는 물질이다. 탄

탄화수소의 수증기 열분해 반응에서 에틸렌과 프로필렌의 수율을 높이기 위해서는 탄화수소의 전환율을 높이거나 올레핀의 선택도를 높여야 한다. 그러나 순수한 수증기 열분해 반응만으로 탄화수소의 전환율이나 올레핀의 선택도를 높이는데는 한계가 있기 때문에 올레핀의 수율을 높일 수 있는 다양한 방법들이 제안되어 왔다.

<4> 탄화수소의 수증기 열분해 반응에서 에틸렌 및 프로필렌의 수율을 향상시킬 수 있는 방법으로 촉매를 사용한 수증기 열분해 방법이 제안되었다. 미국특허 제 3,644,557호는 마그네슘 산화물과 지르코늄 산화물로 구성된 촉매, 미국특허 제 3,969,542호는 칼슘 알루미늄네이트를 기본 성분으로 하는 촉매, 미국특허 제 4,111,793호는 지르코늄 산화물에 담지된 망간 산화물 촉매, 유럽공개특허공보 제 0212320호는 마그네슘 산화물에 담지된 철 촉매, 미국특허 제 5,600,051호는 바륨 산화물, 알루미늄, 및 실리카로 구성된 촉매를 사용하는 방법을 개시하였다. 그러나 이러한 촉매들은 탄화수소의 수증기 열분해 반응에서 공통적으로 높은 온도를 필요로 하므로, 촉매의 코킹이 심하다는 문제점이 있다.

<5> 미국특허 제 5,146,034호는 파라핀계 탄화수소로부터 올레핀의 수율을 늘리기 위하여 ZSM-5 계열의 제올라이트를 1A 족으로 특성을 개질시켜 고수율의 올레핀을 얻었다. 미국특허 제 5,968,342호 역시 ZSM-5 계열의 제올라이트에 알칼리 토금속 이온을 첨가하여 높은 에틸렌 및 프로필렌 수율을 얻는 방법을 개시하였다. 이외에도 제올라이트 촉매를 기본으로 하는 많은 탄화수소 분해촉매에 관한 특허가 알려져 있다. 금속산화물 대신 제올라이트를 사용하는 경우 올레핀 뿐만 아니라 BTX와 같은 방향족 화합물이 높은 수율로 얻어지는 장점이 있다. 또한, 제올라이트 계열

을 사용하는 탄화수소 분해촉매는 탄화수소의 분해반응에서 상기 산화물 촉매에 비하여 필요로 하는 온도가 낮다는 장점이 있다. 반면에 촉매의 산성도가 매우 커서 촉매표면에 코크의 침적이 심하여 촉매의 비활성화가 빠르게 발생하는 단점이 있다.

<6> 한편, 대한민국특허 제1996-7002860호에서는 알루미나와 결합된 제올라이트 촉매의 제조에 관하여 개시하였다. 이 촉매에 사용된 특정 제올라이트는 제올라이트 Y 이었으며, 제올라이트, 물 및 알루미나를 함께 연마하여 압출하는 방법으로 알루미나와 결합된 제올라이트 촉매를 제조하였다.

<7> 고온에서의 탄화수소 분해반응은 코크를 심하게 발생시킨다. 이러한 코크를 제거하기 위하여 반응물 희석제로 수증기를 사용하지만, 코킹은 여전히 심하게 일어나며 반응기 벽면 등에 누적되어 여러 가지 문제를 발생시킨다. 따라서, 코크를 줄이기 위해서는 탄화수소 분해반응의 온도를 낮추는 방법이 가장 현실적이라고 할 수 있으며, 이 때 적절한 탄화수소의 전환율과 올레핀 수율을 얻기 위해서는 촉매를 이용하는 방법이 가장 현실적이라 할 수 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<8> 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 탄화수소를 열분해하여 에틸렌 및 프로필렌 등의 올레핀과 BTX와 같은 방향족 화합물을 제조할 때 낮은 온도에서도 기존의 금속산화물 촉매에 비하여 수율을 향상시킬 수 있으며, 동시에 기존의 제올라이트 촉매제조에서 수반되는 성형, 압출과 같은 과정을 거치지 않고도 촉매강도가 우수하며, 반응기내의 압력강하를 줄일 수 있는 탄화수소 분해촉매 및

그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<9> 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

【발명의 구성】

<10> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 탄화수소의 분해촉매에 있어서, 금속산화물의 기공 내에 제올라이트가 고정되어 있는 탄화수소 분해촉매를 제공한다.

<11> 또한, 본 발명은 탄화수소 분해촉매의 제조방법에 있어서,

<12> a) 금속산화물이 들어있는 용기에 진공을 거는 단계; b) 제올라이트 분말을 물에 넣고 교반하여 슬러리용액을 제조하는 단계; c) 상기 b)단계에서 제조된 슬러리 용액을 진공상태의 용기 속으로 분사하여 금속산화물 담체의 기공 내에 침투시키는 단계; 및 d) 상기 c)단계에서 제조된 촉매를 건조한 후, 소성시켜 금속산화물 담체 내에 제올라이트 분말을 고정시키는 단계를 포함하여 이루어지는 탄화수소 분해촉매의 제조방법을 제공한다.

<13> 상기 금속산화물은 알파 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 지르코늄 산화물, 마그네슘 산화물, 마그네슘 알루미늄네이트, 및 칼슘 알루미늄네이트로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

<14> 상기 제올라이트는 MFI, MEL, TPN, MTT 또는 FER 구조를 갖을 수 있다. 상기 제올라이트는 HZSM-5인 촉매 또는 HZSM-5에 금속성분이 이온교환 또는 함침되어 있는 형태의 촉매일 수 있다.

<15> 상기 제올라이트의 함량은 금속산화물 담체의 무게 대비 0.1 내지 30 중량% 일 수 있다.

<16> 상기 탄화수소는 C4~C8까지의 파라핀계 또는 올레핀계를 포함할 수 있다.

<17> 상기 금속산화물의 형태는 구형, 라식링 및 레싱링으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

<18> 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

<19> 본 발명은 탄화수소 분해용 촉매에 있어서, 낮은 온도에서 탄화수소의 크래킹을 야기하는 제올라이트 촉매를 거대기공을 갖는 알루미나, 실리카-알루미나 또는 지르코니아 등과 같은 금속산화물 담체의 기공 내에 위치하게 함으로써, 올레핀 및 BTX의 수율을 증가시키면서 동시에 다양한 촉매 형태를 통하여 반응기의 압력강하를 줄이고자 한다.

<20> 본 발명은 탄화수소의 열분해용 촉매의 제조방법에 있어서, 금속산화물 담체 내에 제올라이트를 위치시킬 때 진공의 원리를 이용하게 된다. 이 방법은 하기 단계들을 포함하여 이루어진다:

<21> a) 금속산화물이 들어있는 용기에 진공을 거는 단계;

<22> b) 제올라이트 분말을 물에 넣고 교반하여 슬러리를 제조하는 단계;

<23> c) 상기 b) 단계에서 제조된 슬러리 용액을 진공상태의 용기 속으로 분사하여 금속산화물 담체의 기공 내에 침투시키는 단계; 및

<24> d) 상기 c) 단계에서 제조된 촉매를 건조한 후, 소성시켜 금속산화물 담체 내에 제올라이트 분말을 고정시키는 단계.

<25>

<26> 상기와 같은 제조과정을 거친 탄화수소 분해촉매의 장점으로는 기존의 금속산화물 촉매를 이용하여 탄화수소를 분해하였을 때에 비하여 반응온도를 크게 낮출 수 있거나, 동일한 반응온도에서 올레핀 수율을 크게 증가시킬 수 있다. 또한, 기존의 제올라이트 촉매 만을 이용하여 탄화수소를 분해할 경우 제올라이트 분말을 적당한 모양으로 성형하기 위하여 바인더를 섞어서 사용하는 불편함을 해소시킬 수 있다. 탄화수소 분해에서 제올라이트 촉매가 사용될 경우, 제올라이트의 성형에서의 문제점, 특히 촉매강도 및 반응기내에 걸리는 압력강하 또는 코크에 의한 촉매의 비활성화 때문에 보통의 경우 순환유동층 반응기가 사용된다. 그러나, 본 발명에서 제안된 촉매를 사용할 경우, 반응기내에 걸리는 압력강하를 피하기 위하여 라식링과 같은 형태의 금속산화물 담체의 기공에 미세분말의 제올라이트를 고정시킬 경우에는 고정층 반응기에서도 사용될 수 있다는 장점이 있으며, 미세분말의 제올라이트를 추가로 성형할 필요가 없게된다. 또한, 알파알루미나, 실리카-알루미나 및 지르코니아와 같은 금속산화물은 제올라이트에 비하여 강도가 매우 우수하다는 특징이 있다.

<27> 통상적인 탄화수소 열분해 반응은 천연가스, 납사, 가스오일 등을 반응물로 사용하여 촉매가 없는 무촉매 조건 하에 800℃ 이상의 고온에서 반응물을 수증기 열분해함으로써 에틸렌, 프로필렌 등을 제조하는 반응이다.

<28> 본 발명은 이러한 열분해 반응에 ZSM-5계열의 제올라이트를 거대기공을 갖는 금속산화물의 기공에 고정시킴으로써, 종래의 수증기 열분해 반응에 비하여 반응온도를 낮출 수 있으며, 올레핀의 수율과 BTX와 같은 방향족 화합물의 수율을 증가시킬 수 있다는 우수함을 인식하여 본 발명을 완성하게 되었다. 또한, 기존의 제올라이트 계열의 촉매를 이용한 탄화수소 분해반응의 경우 반응 동안에 생성되는 코크에 의해 제올라이트 촉매의 비활성화 때문에 FCC 형태의 순환유동층 반응기가 사용되었지만, 본 발명의 촉매를 이용하게 되면 강도가 우수한 알루미나, 실리카-알루미나, 지르코니아와 같은 금속산화물을 반응기의 압력강하를 최소화할 수 있도록 라식링 등과 같이 해당분야에 널리 알려진 성형형태로 만든 후 제올라이트 촉매를 금속산화물의 기공에 고정시킴으로써 고정층 반응기를 이용하여 탄화수소의 분해반응을 수행할 수 있게 된다.

<29> 탄화수소를 석유화학 제품으로 전환시킴으로써 부가가치를 높이기 위하여 최근에 제올라이트 계열의 촉매 하에서 탄화수소를 촉매 분해시켜 올레핀과 방향족 탄화수소를 생산하는 방법이 연구되고 있다. 일반적으로 ZSM-5 와 같은 제올라이트 계열의 촉매를 이용하여 탄화수소를 분해하면 메탄, 에탄 및 프로판과 같은 저급 알칸류와 에틸렌 프로필렌 같은 저급 알켄류, 그리고 방향족화합물 등이 생성된다.

<30> 제올라이트는 격자 모양의 실리카 및 알칼리 또는 알칼리 토금속 이온 등의 교환가능한 양이온과 결합된 알루미나로 이루어진 결정질의 미세다공성 분자체이다. 합성 제올라이트는 과포화된 합성 혼합물로부터 제올라이트의 결정화에 의해 통상적으로 제조된다. 생성된 결정은 건조되고 소성되어 제올라이트 분말

을 생성하게 된다. 제조된 제올라이트의 양이온 대신 금속을 이온교환하거나 제올라이트 기공에 금속을 함침시키거나, 격자 내 알루미늄의 농도를 조절함으로써 제올라이트의 반응성을 크게 바꿀 수 있다.

<31> 본 발명의 촉매에서 탄화수소의 분해에 활성점으로 사용되는 제올라이트는 약 5 내지 7Å의 평균공극크기 및 10 이상의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비를 갖는 중간공극크기 제올라이트를 포함하며, 이들은 MFI, MEL, TPN, MTT, FER 과 같은 결정구조를 갖으며, 본 발명의 분자체로서 ZSM-5가 가장 바람직하다. ZSM-5는 알칼리 또는 알칼리 토금속 양이온을 포함하며, 이들은 암모늄 양이온으로 이온교환된 다음 300 내지 600°C에서 소성되는 해당 분야에 널리 알려진 방법에 의하여 제조된 HZSM-5 형태가 본 발명의 촉매로서 바람직하다. 또한, HZSM-5에 함침과 같은 적절한 방법이나 이온교환방법 등에 의해 제올라이트에 금속성분을 치환하여 사용할 수도 있다.

<32> 본 발명의 촉매에서 제올라이트는 금속산화물의 담체의 중량기준으로 0.1 내지 30중량%로 고정된 것이 탄화수소 열분해반응에 바람직하다. 0.1중량% 미만으로 제올라이트가 고정되면 촉매로서의 성능을 발휘하기가 곤란하고, 30중량%를 초과하면 금속산화물의 기공뿐만 아니라 표면까지 덮게되어 코킹의 속도가 매우 빠르게 된다.

<33> 금속산화물 담체로는 알파 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 지르코늄 산화물, 마그네슘 산화물, 마그네슘 알루미늄네이트, 칼슘 알루미늄네이트 등과 같은 통상적인 담체를 모두 사용할 수 있다. 보다 바람직하게는 표면적이 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 담체를 사용하는 것이 바람직하다.

<34> 본 발명에서 촉매를 제조하는 과정은 다음과 같다.

<35> 먼저 알파알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 지르코늄 산화물, 마그네슘 산화물, 마그네슘 알루미늄네이트, 칼슘 알루미늄네이트 등과 같은 금속산화물 담체를 원하는 양만큼 용기에 넣고 진공펌프를 이용하여 진공을 유지한다. 미세입자의 제올라이트, 특히 ZSM-5는 원하는 양만큼 슬러리 수용액을 만들어 6시간 이상 교반시켜 제올라이트 입자가 슬러리 용액에 고르게 섞이도록 한다. 상압의 슬러리 용액을 튜브나 관, 노즐 등을 이용하여 진공의 금속산화물 담체로 분사시키게 되면 금속산화물 기공내로 ZSM-5 슬러리 용액이 스며들게 된다. 그 후, 촉매를 꺼내어 오븐에서 건조시킨 후, 약 400~800℃ 사이의 소성로에서 1시간 이상 소성시키면 ZSM-5가 고정된 금속산화물 촉매가 제조된다.

<36> 이러한 탄화수소 열분해 촉매를 반응에 적용하는 데 있어서, 적용가능한 반응기의 형태로는 고정층 반응기, 유동층 반응기, 이동상 반응기 등을 들 수 있다. 일반적으로 유동층 반응기나 이동상 반응기와 같이 짧은 주기로 촉매를 반복 재생하는 반응공정에서는 알파 알루미나 자체를 촉매로 사용하면 촉매입자는 열전달 매체로 작용하여 탄화수소의 전환율을 높임으로써 에틸렌 및 프로필렌의 수율을 높일 수 있다. 특히 이러한 촉매에 본 발명의 제올라이트 촉매성분을 금속산화물 내에 고정시키면 종래의 촉매(또는 고체 열매체)에 비하여 분해반응 온도를 낮출 뿐 아니라, 올레핀 수율을 증가시키게 되어 경제적으로 크게 유리하다.

<37> 탄화수소의 열분해반응을 고정층 반응기에서 진행시키는 경우에는 알파 알루미나와 같은 금속산화물 담체를 구형이나 펠릿 형태로 성형할 수도 있으나, 이 경

우에는 촉매층에 차압이 크게 걸리는 문제점이 있으므로 이를 해결하기 위하여 촉매층의 공극률을 가능한 크게 늘릴 수 있도록 라식링 형태나 기타 특수한 형태로 성형한 후, 제올라이트를 금속산화물 내의 기공에 고정시키는 것이 바람직하다.

<38> 따라서 본 발명에 따르는 촉매를 이용할 경우, 수증기 열분해에 비해 에틸렌 및 프로필렌 수율의 향상효과가 크고, 또한 반응온도를 낮출 수 있다는 장점이 있다. 특히 탄화수소의 수증기 열분해의 경우 830℃ 이상의 고온에서 반응이 진행되므로 반응관 표면 위에 침적되는 코크로 인하여 열전달이 감소하게 되며, 감소된 열전달을 보충하기 위하여 반응관의 온도를 더욱 높여주어야 하기 때문에 에너지손실이 매우 크다. 그러나, 본 발명에 의한 촉매를 이용할 경우, 650℃ 내외에서 탄화수소 분해공정이 운전되므로, 반응관 표면에 침적되는 촉매를 크게 줄일 수가 있다. 또한, 강도가 우수하고 압력강하를 피할 수 있는 특수한 형태의 금속산화물 담체에 촉매활성을 지닌 제올라이트 성분을 바인더를 사용하지 않고 손쉽게 고정시킬 수 있기 때문에, 촉매강도 측면 뿐만 아니라 반응이 진행되는 동안 촉매 표면에 생성되는 코크에 의한 압력강하를 줄일 수 있다는 점에도 크게 유리하다.

<39> 이하, 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<40> [실시예 1]

<41> 순수한 실리카-알루미나 담체를 둥근 플라스크에 넣고 진공회전 건조기에 넣은 후, 실리카-알루미나 담체 100g이 들어있는 플라스크에 100 mbar 이하의 진공을

유지하면서 회전시켰다. 실리카-알루미나 담체에 고정하기 위한 ZSM-5는 HZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비= 30) 분말로서, 실리카-알루미나 담체의 무게 대비 4중량%의 HZSM-5를 고정시키기 위하여 4g의 HZSM-5를 23 ml의 증류수에 넣고 교반하여 슬러리 용액을 제조하였다. 제조된 슬러리 용액은 노즐을 통해 담체가 들어있는 플라스크에 분사하여 실리카-알루미나의 기공 속으로 슬러리 용액을 침투시켰다. 슬러리 용액이 진공회전 건조기 내에서 건조된 후, 소성로로 옮겨져서 600℃의 온도에서 4시간 동안 소성시켜, 거대기공을 갖는 실리카-알루미나 담체에 고정된 HZSM-5 촉매를 제조하였다. 이상에서 제조된 촉매의 내부기공에 대한 사진은 도 1에 잘 나타나 있으며, 미분의 HZSM-5가 실리카-알루미나 담체에 안정적으로 고정되어 있음이 확인되었다.

<42> 상기에서 제조된 촉매를 1/2" 외경을 갖는 석영관에 10cm의 높이로 충전한 후, 반응온도를 650℃로 유지한 후, 노말부탄 4.1 ml/min, 질소 9.3 ml/min의 유량을 반응기 내로 주입하였다. 반응기를 통과하여 배출되는 분해 생성물은 가스크로마토그래피를 이용하여 정량분석 되었다. 하기 표 1에 노말부탄의 촉매개질 결과를 나타내었다.

<43> 생성물의 수율은 하기 수학적 1에 의해서 계산되었다.

<44> [수학적 1]

<45> 생성물의 수율(중량%) = 생성물 무게/주입된 부탄 무게 × 100

<46> [실시에 2]

<47> 순수한 실리카-알루미나 담체의 무게 대비 10중량%의 HZSM-5를 담체 내에 고정시키기 위하여, 10g의 HZSM-5를 23ml의 증류수에 넣고 교반하여 슬러리 용액을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였으며, 하기 표 1에 노말부탄의 촉매개질 결과를 나타내었다.

<48>

<49> [실시에 3]

<50> 순수한 실리카-알루미나 담체의 무게 대비 25중량%의 HZSM-5를 담체 내에 고정시키기 위하여, 25g의 HZSM-5를 23ml의 증류수에 넣고 교반하여 슬러리 용액을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였으며, 하기 표 1에 노말부탄의 촉매개질 결과를 나타내었다.

<51> [비교예 1]

<52> 순수한 실리카-알루미나를 촉매로 이용하여 노말 부탄의 분해반응을 수행하였다. 이 때 사용된 실리카-알루미나는 5 mm 직경을 갖는 구형이며, 표면적 0.04 m²/g, 공극률 21.89 %, 평균 기공 직경 19.76 μm의 물성을 갖는다. 상기 실리카-알루미나를 1/2" 외경을 갖는 석영관에 10 cm의 높이로 충전한 후 반응온도를 650

℃로 유지한 후, 노말부탄 4.1 ml/min, 희석가스로써 질소 9.3 ml/min 의 유량을 반응기 내로 주입하였다. 반응기를 통과하여 배출되는 분해 생성물은 가스크로마토그래피를 이용하여 정량분석 되었다. 하기 표 1에 노말부탄의 촉매개질 결과를 나타내었다.

<53>

<54> [비교예 2]

<55> 순수한 HZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ 비 = 30) 촉매를 이용하여 노말 부탄의 분해반응을 수행하였다. 상기 실리카-알루미나를 1/2" 외경을 갖는 석영관에 0.5 g의 HZSM-5 촉매를 충전한 후 반응온도를 650℃로 유지한 후, 노말부탄 4.1 ml/min, 질소 9.3 ml/min 의 유량을 반응기 내로 주입하였다. 반응기를 통과하여 배출되는 분해 생성물은 가스크로마토그래피를 이용하여 정량분석 되었다. 하기 표 1에 노말부탄의 촉매개질 결과를 나타내었다.

【표 1】

<56>

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
촉매	4중량% HZSM-5/실리카-알루미나	10중량% HZSM-5/실리카-알루미나	25중량% HZSM-5/실리카-알루미나	실리카-알루미나	HZSM-5
반응온도(℃)	650	650	650	650	650
에틸렌 수율 (중량%)	22.6	10.6	10.3	10.5	14.3
프로필렌 수율(중량%)	14.8	3.7	3.0	16.2	3.3
BTX 수율 (중량%)	18.6	46.9	48.3	0	41

<57> 상기 표 1의 결과를 살펴보면, 비교예 1과 같이 실시예와 동일한 반응온도 (650℃)에서 실리카-알루미나 촉매 만을 이용하여 노말부탄 분해반응을 수행할 경우, 에틸렌 및 프로필렌 수율의 합은 약 17% 정도이며, 이 때 중요한 생성물인 BTX는 검출되지 않았다. 그리고 비교예 2와 같이 HZSM-5 만을 이용하는 경우, 프로필렌 수율이 크게 감소하며, 반면 BTX 수율은 41%까지 증가함을 알 수 있다. 실시예 1에서 제조된 4중량% HZSM-5/실리카-알루미나 촉매의 경우, 에틸렌 및 프로필렌과 같은 올레핀의 수율이 크게 증가함을 알 수 있으며, BTX의 수율도 19 %에 이른다. 또한, HZSM-5 의 양을 늘린 실시예 2의 경우 BTX 의 생성을 크게 촉진시킴을 알 수 있다. 또한, 실시예 3에서와 같이 25중량%의 HZSM-5 를 이용하는 경우는 10중량%와 거의 유사한 결과를 얻게된다. 본 발명의 실시예에서 희석가스로 질소를 사용하였지만, 질소대신 스팀을 사용할 수도 있으며, 질소와 스팀을 동시에 사용할 수도 있다. 또한, 올레핀이나 BTX의 특정 성분의 수율을 높이기 위하여 HZSM-5 촉매에 기타 다른 금속을 이온교환, 또는 함침시켜 이용할 수도 있다.

<58> 즉, 본 발명은 실리카-알루미나 담체 만을 이용하였을 때에 비해 올레핀 및 BTX의 수율을 크게 증가시킬 수 있다는 것을 표 1에서 보여주고 있다. 또한 동일한 HZSM-5 촉매만을 이용하였을 때에 비하여 본 발명에서 담체에 고정된 HZSM-5의 양을 조절함으로써 생성물 수율을 조절할 수 있는 장점이 있다. 이외에도, 강도가 매우 우수한 실리카-알루미나에 HZSM-5를 고정하였기 때문에 촉매의 강도 면에서 기

존의 HZSM-5 만을 이용하였을 때에 비하여 월등히 우수하다는 장점을 얻을 수 있으며, 라식링과 같은 특수한 형태의 담체를 이용하게 되면 탄화수소 분해 동안에 반응기에 걸리는 압력강하를 크게 줄일 수 있으므로, 기존의 탄화수소 분해 공정에 사용되던 유동층 공정을 고정층으로 대체시킬 수도 있다.

【발명의 효과】

<59> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 의한 탄화수소 분해촉매는 탄화수소 분해공정에서 기존의 금속산화물 촉매에 비하여 낮은 온도에서도 에틸렌 및 프로필렌과 같은 올레핀의 수율과 BTX와 같은 방향족 화합물의 수율을 향상시킬 수 있으며, 통상적인 수증기 열분해에 비하여 반응온도를 크게 낮출 수 있기 때문에 에너지 절감과 반응기 벽면에 생성되는 코크의 양을 크게 줄일 수 있다. 또한, 제올라이트 촉매를 사용할 경우 바인더를 이용하여 성형하는 과정을 거치지만, 본 발명에 따르면 상기 성형과정을 생략하면서도 강도가 우수하며, 반응기내의 압력강하를 낮출 수 있으므로 탄화수소 분해시 유동층 공정뿐만 아니라 고정층 형태의 반응기에도 적용이 가능한 효과가 있는 유용한 발명인 것이다.

<60> 상기에서 본 발명은 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명되었지만, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

탄화수소의 분해촉매에 있어서,

금속산화물의 기공 내에 제올라이트가 고정되어 있는 것을 특징으로 하는 탄화수소 분해촉매.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 제올라이트의 함량은 금속산화물 담체의 무게 대비 0.1 내지 30 중량%임을 특징으로 하는 탄화수소 분해촉매.

【청구항 3】

탄화수소 분해촉매의 제조방법에 있어서,

- a) 금속산화물이 들어있는 용기에 진공을 거는 단계;
- b) 제올라이트 분말을 물에 넣고 교반하여 슬러리용액을 제조하는 단계;
- c) 상기 b)단계에서 제조된 슬러리 용액을 진공상태의 용기 속으로 분사하여 금속산화물 담체의 기공 내에 침투시키는 단계; 및
- d) 상기 c)단계에서 제조된 촉매를 건조한 후, 소성시켜 금속산화물 담체 내에 제올라이트 분말을 고정시키는 단계;

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 탄화수소 분해촉매의 제조방법.

【청구항 4】

제 3 항에서 있어서,

상기 탄화수소는 C4~C8 까지의 파라핀계 또는 올레핀계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄화수소 분해촉매의 제조방법.

【청구항 5】

제 3 항에 있어서,

상기 금속산화물의 형태는 구형, 라식링 및 레싱링으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 탄화수소 분해촉매의 제조방법.

【청구항 6】

제 3 항에 있어서,

상기 금속산화물은 알파 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 지르코늄 산화물, 마그네슘 산화물, 마그네슘 알루미늄네이트, 및 칼슘 알루미늄네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 탄화수소 분해촉매의 제조방법.

【청구항 7】

제 3 항에 있어서,

상기 제올라이트의 구조는 MFI, MEL, TPN, MTT 또는 FER 구조 임을 특징으로 하는 탄화수소 분해촉매의 제조방법.

【청구항 8】

제 3 항에 있어서,

상기 제올라이트는 HZSM-5인 촉매 또는 HZSM-5에 금속성분이 이온교환 또는 함침되어 있는 형태의 촉매 임을 특징으로 하는 탄화수소 분해촉매의 제조방법.

【청구항 9】

제 3 항에 있어서,

상기 제올라이트의 함량은 금속산화물 담체의 무게 대비 0.1 내지 30 중량% 임을 특징으로 하는 탄화수소 분해촉매의 제조방법.

【도면】

【도 1】

